

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-323179

(P 2 0 0 1 - 3 2 3 1 7 9 A)

(43) 公開日 平成13年11月20日 (2001.11.20)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C09B 23/00		C09B 23/00	L 2H111
B41M 5/26		G11B 7/24	516 4C063
G11B 7/24	516	C07D403/06	4H056
// C07D403/06		B41M 5/26	Y 5D029

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全18頁)

(21) 出願番号 特願2000-275764 (P 2000-275764)

(22) 出願日 平成12年9月12日 (2000.9.12)

(31) 優先権主張番号 特願平11-285123

(32) 優先日 平成11年10月6日 (1999.10.6)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2000-62572 (P2000-62572)

(32) 優先日 平成12年3月7日 (2000.3.7)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000155908

株式会社林原生物化学研究所

岡山県岡山市下石井1丁目2番3号

(72) 発明者 芳坂 綾子

岡山県岡山市関4番地の7

(72) 発明者 松浦 大

岡山県岡山市桑野525番地の3

(72) 発明者 河田 敏雄

岡山県岡山市青江三丁目7番5号

(72) 発明者 安井 茂男

岡山県岡山市福島二丁目10番9号

最終頁に続く

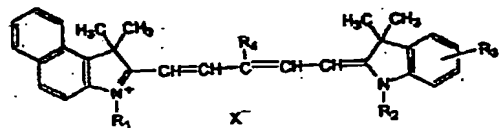
(54) 【発明の名称】 シアニン色素

(57) 【要約】 (修正有)

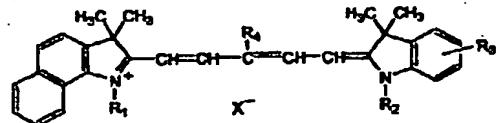
【課題】 高速書込可能な光記録媒体において優れた記録特性を発揮するペンタメチン系シアニン色素とその用途を提供する。

【解決手段】 一般式1又は2で表わされる非対称型インドレン系ペンタメチンシアニン色素、そのシアニン色素を含む光吸収剤と光記録媒体、さらには、適宜の脱離基を有する2-(1,3-ブタジエニル)-3,3-ジメチルベンゾインドリウム化合物に、活性メチル基を有する3,3-ジメチルインドリウム化合物を反応させ、該シアニン色素を製造する。

一般式1:



一般式2:

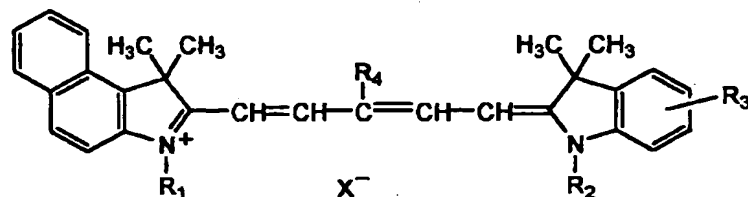


R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> は置換可能のアルキル基を、R<sub>3</sub> はニトロ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホンアミド基又はアルキルスルホニル基を、R<sub>4</sub> は水素原子、ハロゲン基又はメチル基を表す。X<sup>-</sup> は適宜の対イオンを表す。

## 【特許請求の範囲】

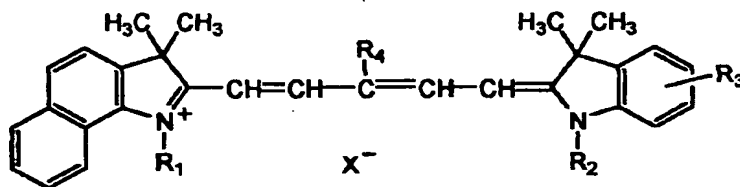
【請求項1】 一般式1又は一般式2のいずれかで表される非対称型インドレニン系ペンタメチンシアニン色素

## 一般式1:



## 【化2】

## 一般式2:



一般式1及び一般式2において、 $R_1$ 及び $R_2$ は互いに同じか異なるアルキル基を表し、それらのアルキル基は置換基を有していてもよい。 $R_3$ はニトロ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホンアミド基及びアルキルスルホニル基から選ばれる置換基を表す。 $R_4$ は水素原子か、あるいは、ハロゲン基及びメチル基から選ばれる置換基を表す。 $X^-$ は適宜の対イオンを表す。

【請求項2】 薄膜状態において波長780nm付近の可視光を実質的に吸収する請求項1に記載の非対称型インドレニン系ペンタメチンシアニン色素。

【請求項3】 分解点が240℃以上である請求項1又は2に記載の非対称型インドレニン系ペンタメチンシアニン色素。

【請求項4】 融点と区別し難い分解点か分解点のみを有する請求項1、2又は3に記載の非対称型インドレニン系ペンタメチンシアニン色素。

【請求項5】 請求項1乃至4のいずれかに記載の非対称型インドレニン系ペンタメチンシアニン色素を含んでなる光吸収剤。

【請求項6】 請求項1乃至4のいずれかに記載の非対称型インドレニン系ペンタメチンシアニン色素とともに、適宜の耐光性改善剤を1又は複数含んでなる請求項5に記載の光吸収剤。

【請求項7】 請求項1乃至4のいずれかに記載の非対称型インドレニン系ペンタメチンシアニン色素とともに、可視光に感度を有する他の色素化合物を1又は複数含んでなる請求項5又は6に記載の光吸収剤。

【請求項8】 薄膜状態において波長780nm付近のレーザー光に感度を有する請求項5、6又は7に記載の光吸収剤。

素。

## 【化1】

【請求項9】 請求項1乃至4のいずれかに記載の非対称型インドレニン系ペンタメチンシアニン色素を含んでなる光記録媒体。

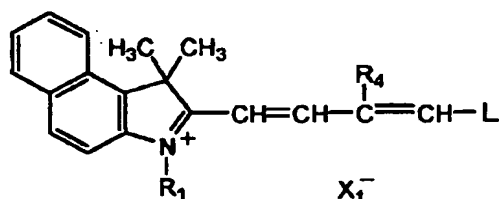
【請求項10】 記録層において、請求項1乃至4のいずれかに記載の非対称型インドレニン系ペンタメチンシアニン色素とともに、適宜の耐光性改善剤を1又は複数含んでなる請求項9に記載の光記録媒体。

【請求項11】 記録層において、請求項1乃至4のいずれかに記載の非対称型インドレニン系ペンタメチンシアニン色素とともに、可視光に感度を有する他の色素化合物を1又は複数含んでなる請求項9又は10に記載の光記録媒体。

【請求項12】 一般式1又は一般式2に対応する $R_1$ 及び $R_4$ を有する一般式3又は一般式4で表される化合物と、一般式1又は一般式2に対応する $R_1$ 及び $R_2$ を有する一般式5で表される化合物とを反応させる工程を経由する請求項1乃至4のいずれかに記載の非対称型インドレニン系ペンタメチンシアニン色素の製造方法。

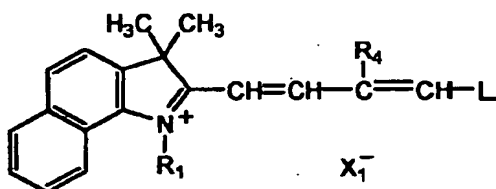
## 【化3】

## 一般式3:



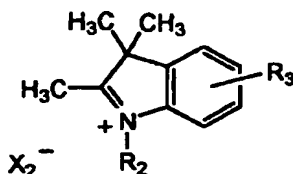
## 【化4】

一般式4:



【化5】

一般式5:



一般式3乃至一般式5において、 $X_1^-$ 及び $X_2^-$ はそれぞれ適宜の対イオンを、また、Lは適宜の脱離基を表す。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は新規なシアニン色素に関するものであって、詳細には、高速書込可能な光記録媒体において優れた記録特性を発揮する非対称型インドレニン系ペンタメチンシアニン色素に関する。

## 【0002】

【従来の技術】マルチメディア時代の到来に伴い、CD-R（コンパクトディスクを利用する追記型メモリ）やDVD-R（デジタルビデオディスクを利用する追記型メモリ）などの光記録媒体が脚光を浴びている。光記録媒体は、テルル、セレン、ロジウム、炭素、硫化水素などの無機物を用いて記録層を構成する無機系光記録媒体と、有機色素化合物を主体とする光吸収剤により記録層を構成する有機系光記録媒体に大別することができる。

【0003】このうち、有機系光記録媒体は、通常、シアニン色素を2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール（以下、「TFP」と略記する。）などの有機溶剤に溶解し、溶液をポリカーボネートの基板に塗布し、乾燥して記録層を形成した後、金、銀、銅などの金属又は合金による反射層及び紫外線硬化樹脂などによる保護層を順次密着させて形成することによって作製される。有機系光記録媒体は、無機系のものと比較して、読取光や自然光などの環境光によって記録層が変化し易いという欠点はあるものの、光吸収剤を溶液にして直接基板に塗布することによって記録層を構成し得ることから、光記録媒体を低廉に作製できる利点がある。加えて、有機系光記録媒体は、有機物を主体に構成されるので、湿気や海水にさらされる環境下でも腐食し難い利点があることと、有機系光記録媒体の1種である熱変形型光記録媒体の出現によって、所定のフォーマットで光記録媒体に記録された情報を読取専用装置を用いて読み取れるようになったことから、今や廉価な光記録媒体の主

流になりつつある。

【0004】有機系光記録媒体における緊急の課題は、マルチメディア時代に対応するための書込、読取の高速化であり、現在、書込装置においては基準線速度の6倍速で書き込めるものが、また、読取装置においては15倍速で読み取れるものがそれぞれ実用化されている。6倍速を越える書込装置が容易に実用化されない理由の一つは、書込速度が増すにしたがってより高出力のレーザー素子が必要になるところ、未だ、通常の書込装置に搭載可能な小形にして廉価な高出力レーザー素子が実用化されていないことが挙げられる。

【0005】書込の高速化を妨げるもう一つの理由としては、記録層に用いる有機色素化合物の熱分解性が挙げられる。すなわち、有機系光記録媒体においては、レーザー光を吸収した色素が融解し、分解し、その際に発生する熱を利用してピットを形成しているところ、公知の有機色素化合物の多くは、融点と分解点が互いに分離しているうに、それらの温度差が大きいことから、レーザー光を照射したときのピットの形成が緩慢になり、融解熱や分解熱が照射点の周囲にまで伝導して既に形成されている近接ピットを変形させてしまい、光記録媒体における限られた記録面に所定のピットを迅速に形成するのを困難ならしめていた。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】斯かる状況に鑑み、この発明の課題は、高速書込可能な光記録媒体において優れた記録特性を発揮する有機色素化合物を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者が鋭意研究し、検索したところ、適宜の脱離基を有する2-(1, 3-ブタジエニル)-3, 3-ジメチルインドリウム化合物と、活性メチル基を有する3, 3-ジメチルインドリウム化合物とを反応させる工程を経由して得ることのできる、ペンタメチン鎖の両端にインドレニン環とベンゾインドレニン環を有する特定の非対称型インドレニン系ペンタメチンシアニン色素（以下、単に「シアニン色素」と呼称することがある。）は、可視領域に吸収極大を有し、薄膜状態において波長780nm付近の近赤外光を実質的に吸収することを見出した。また、斯かるシアニン色素の多くは融点と区別し難い分解点から分解点のみを有し、しかも、その分解点が高いうえに、分解点付近で急峻に分解することを見出した。さらに、斯かるシアニン色素は、光記録媒体においては、波長780nm付近のレーザー光を照射すると、その記録面に安定なピットを迅速に形成することを確認した。この発明は新規な有機色素化合物の創製と、その産業上有用な特性の発見に基づくものである。

## 【0008】

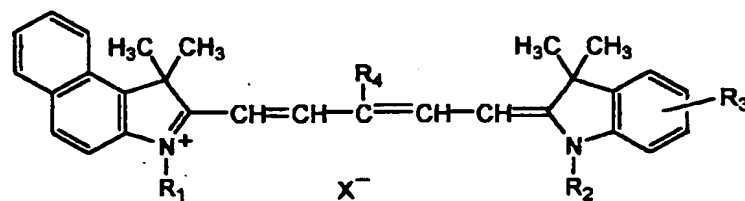
【発明の実施の形態】この発明は、一般式1又は一般式

2のいずれかで表されるシアニン色素に関するものである。

【0009】

【化6】

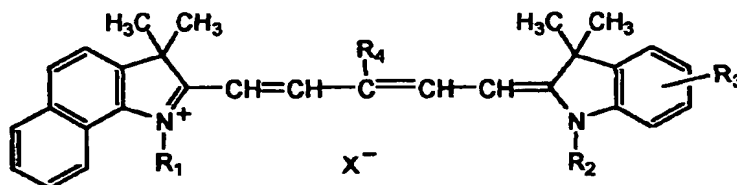
一般式1:



【0010】

10 【化7】

一般式2:



【0011】一般式1及び一般式2を通じて、 $R_1$ 及び $R_2$ は互いに同じか異なるアルキル基を表し、それらのアルキル基は置換基を有していてもよい。個々のアルキル基としては、通常、炭素数5までの直鎖状又は分岐を有する、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基などの低級アルキル基が挙げられ、とりわけ、 $R_1$ においては、炭素数4以下の直鎖状アルキル基が、また、 $R_2$ においては、炭素数3以下の直鎖状アルキル基が望ましい。なお、 $R_1$ 及び $R_2$ におけるアルキル基の置換基としては、例えば、フルオロ基などのハロゲン基や、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基が挙げられる。

【0012】 $R_3$ はニトロ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、アルキルアミノスルホニル基及びアルキルスルホニル基から選ばれる置換基を表す。 $R_3$ におけるカルボン酸エステル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、アセトキシ基、トリフルオロアセトキシ基、フェノキシカルボニル基、トリルオキシカルボニル基、ベンゾイルオキシ基などの低級アルコールやアリールアルコールによるカルボン酸のエステル基が挙げられる。また、 $R_3$ におけるアルキルアミノスルホニル基としては、例えば、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、エチルアミノスルホニル基、ジエチルアミノスルホニル基、プロピルアミノスルホニル基、ジプロピルアミノスルホニル基、イソプロピルアミノスルホニル基、ジイソプロピルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ジブチルアミノスルホニル基、ピペリジノスルホニル基など

の低級アルキルアミノスルホニル基が、また、アルキルスルホニル基としては、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基、イソプロピルスルホニル基、ブチルスルホニル基などの低級アルキルスルホニル基が挙げられる。

【0013】 $R_4$ は水素原子か、あるいは、ハロゲン基及びメチル基から選ばれる置換基を表す。ハロゲン基はフルオロ基、クロロ基、プロモ基及びヨード基のいずれであってもよいが、特に望ましいのはクロロ基である。

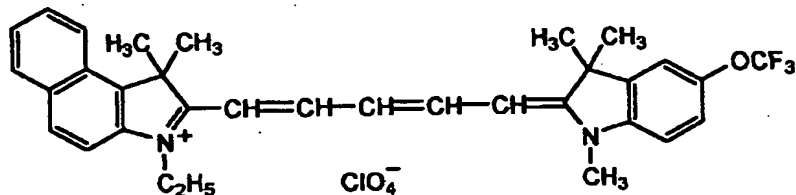
【0014】 $X^-$ については特に制限がなく、用途にもよるけれども、要は、シアニン色素の溶解性と記録層における安定性を勘案しながら適宜のものとすればよい。光記録媒体に用いる場合には、通常、六弗化リン酸イオン、ハロゲンイオン、リン酸イオン、過塩素酸イオン、過沃素酸イオン、六弗化アンチモン酸イオン、六弗化錫酸イオン、碲化水素酸イオン、四弗碲酸イオンなどの無機酸イオンや、チオシアン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、アルキルスルホン酸イオン、ベンゼンカルボン酸イオン、アルキルカルボン酸イオン、トリハロアルキルカルボン酸イオン、アルキル硫酸イオン、トリハロアルキル硫酸イオン、ニコチン酸イオンなどの有機酸イオン、さらには、アゾ系、ビスフェニルジチオール系、チオカテコールキレート系、チオビスフェノレートキレート系、ビスジオール- $\alpha$ -ジケトン系の金属錯体イオンなどが採用される。なお、化学式1及び化学式2で表されるシアニン色素において、構造上、シス/トランス異性体が存在する場合には、いずれの異性体もこの発明に包含されるものとする。

【0015】この発明によるシアニン色素の具体例としては、例えば、いずれも非対称型インドレニン系ペンタメチンシアニン色素である化学式1乃至化学式2で表されるものが挙げられる。これらは、いずれも、薄膜状

7

態において波長780nm付近の可視光を実質的に吸収し、しかも、その多くは融点と区別し難い分解点か分解点のみを有し、かつ、分解点が240℃以上と、耐熱性が大きいうえに、分解点付近で急峻に分解することから、書込光として波長780nm付近のレーザー光を用

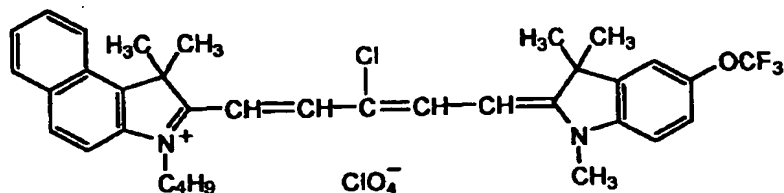
化学式1:



【0017】

【化9】

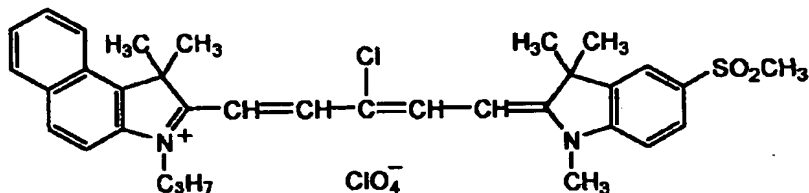
化学式2:



【0018】

【化10】

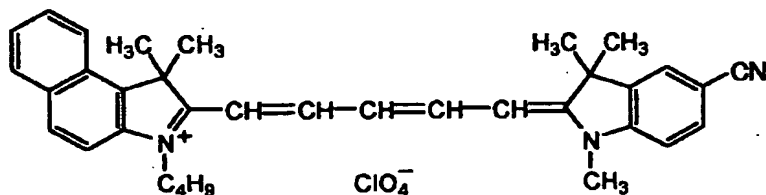
化学式3:



【0019】

【化11】

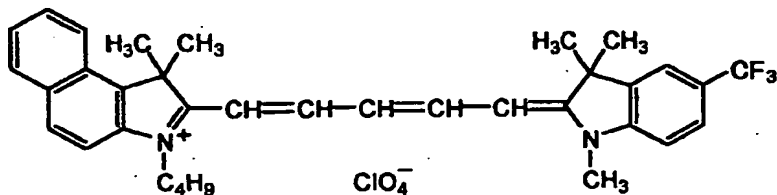
化学式4:



【0020】

【化12】

化学式5:



【0021】

【化13】

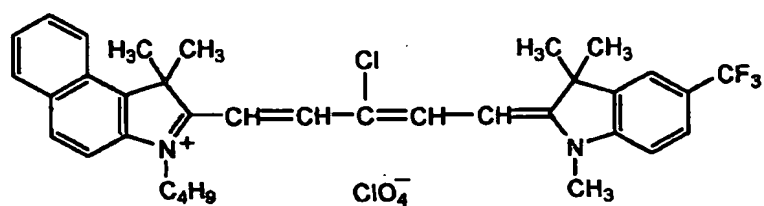
いる光記録媒体、とりわけ、書込光として波長775乃至795nmのレーザー光を用いる高速書込可能なCD-Rにおいて良好な記録特性を発揮する。

【0016】

【化8】

8

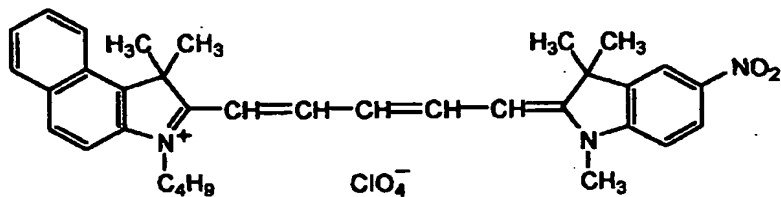
化学式6:



【0022】

【化14】

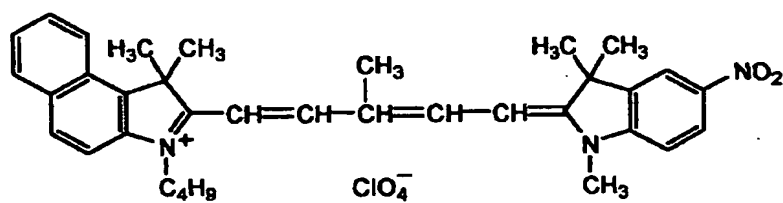
化学式7:



【0023】

【化15】

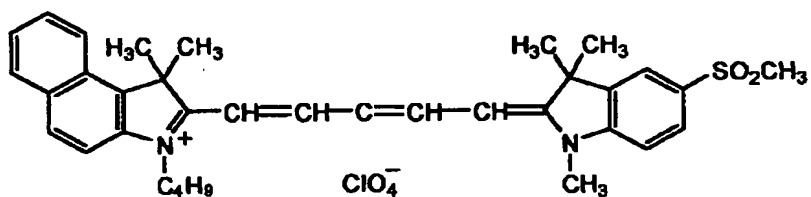
化学式8:



【0024】

【化16】

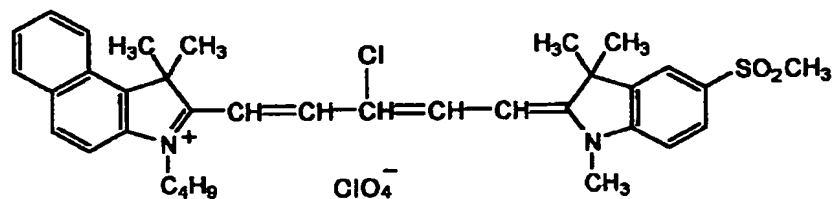
化学式9:



【0025】

【化17】

化学式10:



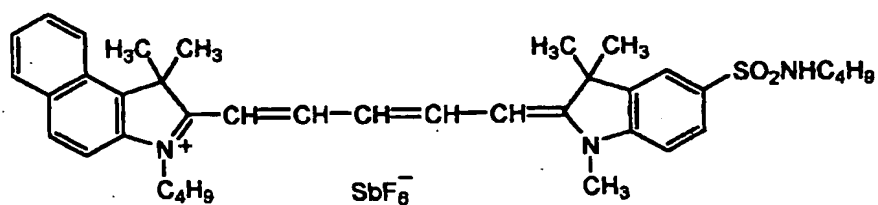
【0026】

【化18】

11

12

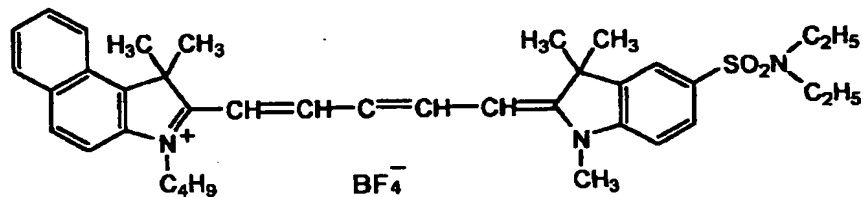
化学式11:



【0027】

【化19】

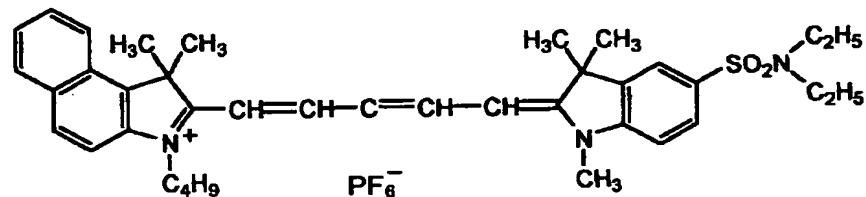
化学式12:



【0028】

【化20】

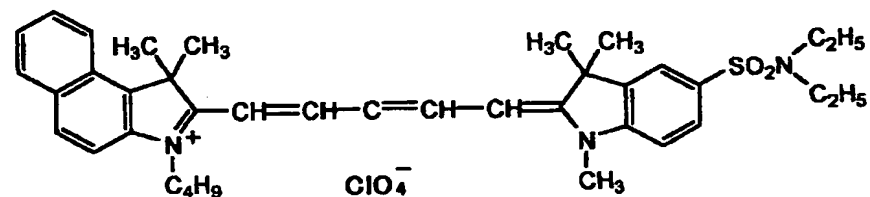
化学式13:



【0029】

【化21】

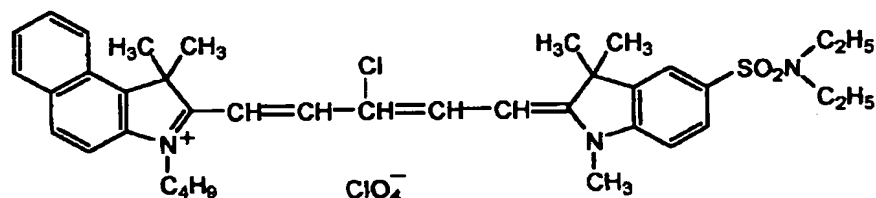
化学式14:



【0030】

【化22】

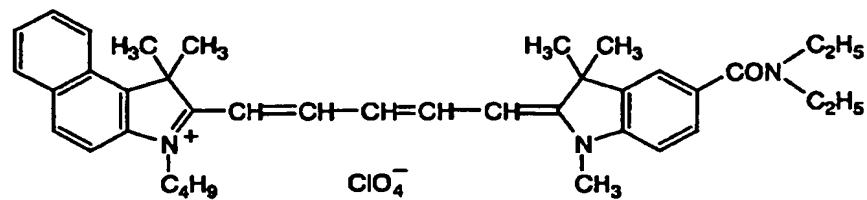
化学式15:



【0031】

【化23】

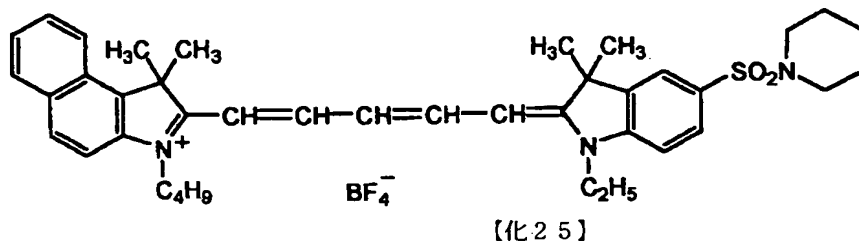
化学式16:



【0032】

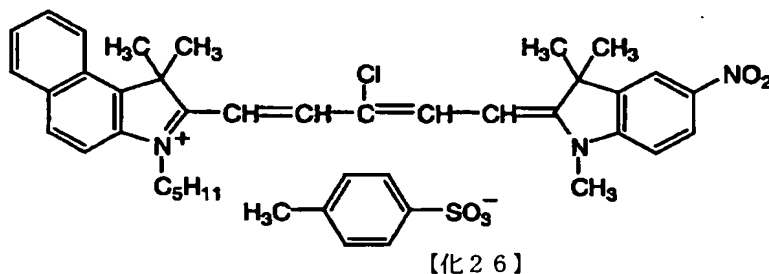
【化24】

13  
化学式17:



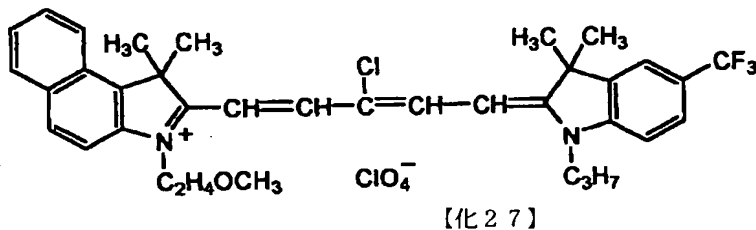
【0033】

化学式18:



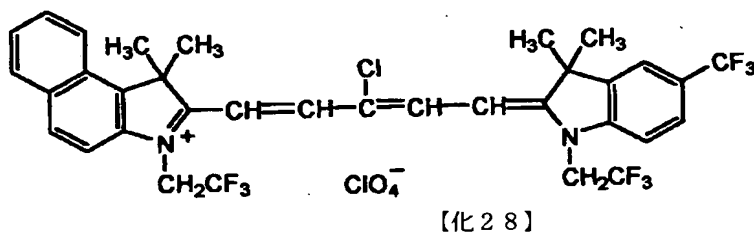
【0034】

化学式19:



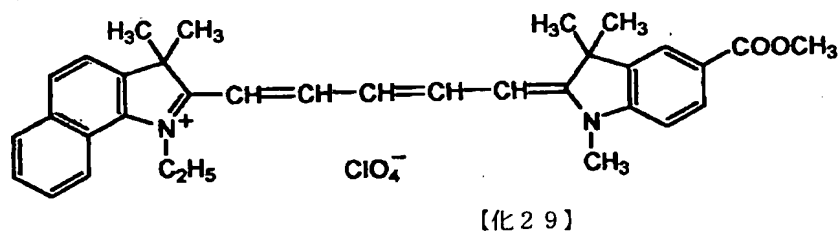
【0035】

化学式20:



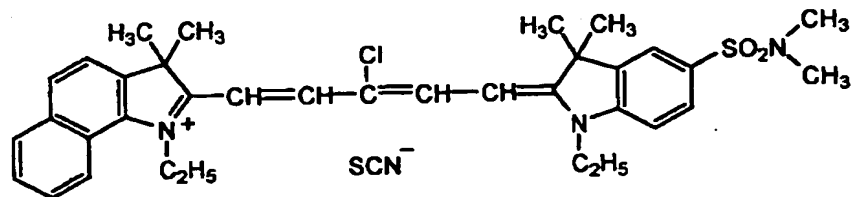
【0036】

化学式21:



【0037】

化学式22:



【0038】 この発明のシアニン色素は種々の方法で調製できるけれども、経済性を重視するのであれば、適宜

の脱離基を有する 2-(1,3-ブタジエニル)-3,3-ジメチルベンゾインドリウム化合物と、活性メチル



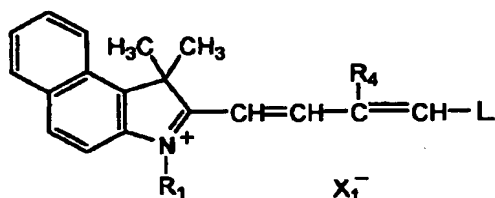
15

基を有する 3, 3-ジメチルインドリウム化合物とを反応させる工程を経由する方法が好適である。この方法によるとときには、例えば、一般式 1 又は一般式 2 に対応する  $R_1$  及び  $R_2$  を有する一般式 3 又は一般式 4 で表される化合物と、一般式 1 又は一般式 2 に対応する  $R_1$  及び  $R_2$  を有する一般式 5 で表される化合物とを反応させることによって、この発明のシアニン色素が好収量で生成する。

【0039】

【化30】

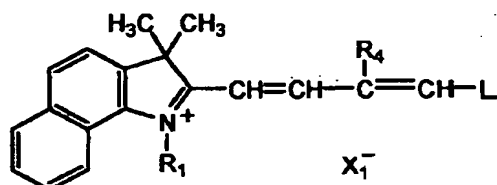
一般式3:



【0040】

【化31】

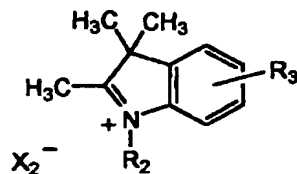
一般式4:



【0041】

【化32】

一般式5:



【0042】具体的には、例えば、反応容器に一般式 3 又は一般式 4 のいずれかで表される化合物と一般式 5 で表される化合物とをそれぞれ適量とり（通常等モル前後）、必要に応じて、適宜溶剤に溶解し、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、アンモニア、トリエチルアミン、ピペリジン、ピリジン、ピロリジン、モルホリン、アニリン、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン、ピリジン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセンなどの塩基性化合物、塩酸、硫酸、硝酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、酢酸、無水プロピオン酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロスルホン酸などの酸性化合物、塩化アルミニウム、塩化亜鉛、四塩化

16

錫、四塩化チタンなどのルイス酸性化合物を適量加えた後、加熱還流などにより加熱・攪拌しながら周囲温度が周囲温度を上回る温度で反応させる。

【0043】溶剤としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、四塩化炭素、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、1, 2-ジブromoエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、プロモベンゼン、 $\alpha$ -ジクロロベンゼンなどのハロゲン化物、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、イソペンチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、フェノール、ベンジルアルコール、クレゾール、グリセリンなどのアルコール類及びフェノール類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 4-ジオキサン、アニソール、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジシクロヘキシル-18-クラウン-6、メチルカルビトール、エチルカルビトールなどのエーテル類、フルフラール、アセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸、無水酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、無水プロピオン酸、酢酸エチル、炭酸ブチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-アセトアミド、ヘキサメチル燐酸トリアミド、燐酸トリメチルなどの酸及び酸誘導体、アセトニトリル、プロピオニトリル、スクシノニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類、ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ化合物、ジメチルスルホキシドなどの含硫化合物、水などが挙げられ、必要に応じて、これらは適宜組合せて用いられる。

【0044】溶剤を用いる場合、一般に、溶剤の量が多くなると反応の効率が低下し、反対に、少なくなると、均一に加熱・攪拌するのが困難になったり、副反応が起こり易くなる。したがって、溶剤の量は、重量比で原料化合物全体の 100 倍まで、通常、5 乃至 50 倍の範囲にするのが望ましい。原料化合物の種類や反応条件にもよるけれども、反応は 10 時間以内、通常、0. 5 乃至 5 時間で完結する。反応の進行は、例えば、薄層クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィーなどの汎用の方法によってモニターすることができる。反応が完結したら、必要に応じて、反応混合物のまま、通常の対イオン交換反応に供することによって所望の対イオンを有するこの発明のシアニン色素を得る。化学式 1 乃至化学式 2 で表されるシアニン色素は、いずれも、斯かる方法によって所望量を容易に得

ることができる。なお、一般式 3 乃至一般式 5 において、 $X_1$  及び  $X_2$  は一般式 1 及び一般式 2 における  $X$  と同様の互いに同じ異なる適宜の対イオンであり、また、 $L$  は適宜の脱離基であって、通常、アニリノ基、*p*-トリイジノ基、*p*-メトキシアニリノ基、*p*-エトキシカルボニルアニリノ基、*N*-アセチルアニリノ基などのアニリン又はアニリン誘導体の 1 価基が採用される。ちなみに、一般式 3 乃至一般式 5 で表される化合物は、例えば、同じ特許出願人による特開平 10-316655 号公報に記載された方法により調製することができる。

【0045】斯くして得られるこの発明のシアニン色素は、用途によっては反応混合物のまま用いられることもあるが、通常、使用に先立って、例えば、溶解、抽出、分液、傾斜、濾過、濃縮、薄層クロマトグラフィー、カラムクロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー、蒸留、結晶化、昇華などの類縁化合物を精製するための汎用の方法により精製され、必要に応じて、これらの精製方法は組合せて適用される。なお、この発明のシアニン色素を CD-R などの光記録媒体における光吸収剤として用いる場合には、使用に先立って、蒸留、結晶化及び／又は昇華などの方法によって精製しておくのが望ましい。

【0046】この発明の光吸収剤は、斯かるシアニン色素の 1 又は複数を含んでなり、かつ、それらのシアニン色素が可視光を実質的に吸収するという性質を利用する光吸収剤全般を包含するものであって、光吸収剤の組成や物理的形態は問わない。したがって、この発明の光吸収剤は一般式 1 又は一般式 2 で表されるシアニン色素からなるものであっても、一般式 1 又は一般式 2 で表されるシアニン色素とともに、用途に応じたそれ以外の成分を 1 又は複数含んでなるものであってもよい。この発明の光吸収剤を有利に用い得る分野の一つは光記録媒体の分野であって、斯かる分野において、この発明の光吸収剤は有機系光記録媒体、とりわけ、書込光として波長 780 nm 付近のレーザー光、通常、775 乃至 795 nm のレーザー光を用いる CD-R などの光記録媒体における記録層を構成するための材料として好適である。この発明の光吸収剤を光記録媒体に用いる場合には、この発明の目的を逸脱しない範囲で、一般式 1 又は一般式 2 で表されるシアニン色素とともに、必要に応じて、可視光に感度を有する他の色素化合物を含んでなる光吸収剤、耐光性改善剤、さらには、バインダー、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、可塑剤などの光記録媒体に汎用される材料を 1 又は複数含有せしめてもよい。

【0047】そこで、この発明による光吸収剤の用途につき、光記録媒体を例にとりて説明すると、既述のとおり、この発明のシアニン色素は可視領域に吸収極大を有し、薄膜状態において波長 780 nm 付近のレーザー光

を実質的に吸収する。しかも、この発明によるシアニン色素の多くは、後記する実施例の方法により測定すると、分解点（熱重量分析における重量減少開始温度）が融点（示差熱分析における吸熱開始温度）と著しく近接し（通常、融点と分解点の温度差が 10℃ 以下）、融点と区別し難い分解点か、あるいは、分解点のみを有することに加えて、分解点が 240℃ 以上、通常、260℃ 以上と高いうえに、分解点付近で急峻に分解する。したがって、この発明のシアニン色素を光吸収剤として、例えば、CD-R などの高速書込可能な光記録媒体に用いると、情報の書込に際して、照射点のシアニン色素だけが速やかに分解して所定のビットを形成することとなり、公知のシアニン色素を用いる場合とは違って、融解熱や分解熱が照射点の周囲にまで伝導して既に形成されている近接ビットを変形することがないので、光記録媒体における限られた記録面に所定のビットを迅速に形成することができる。融点及び分解点の低いシアニン色素は、読取に際して、光記録媒体を長時間読取光に露光させると、蓄積した熱によって記録面におけるビット周辺とビットが形成されていない部分に変形したり、色素そのものが劣化することがあるけれども、この発明のシアニン色素は、融点と区別し難い分解点か分解点のみを有し、しかも、その分解点が高いことから、斯かる問題を招来し難い。加えて、この発明のシアニン色素の多くは、TFP などの光記録媒体の分野で頻用される有機溶剤において実用上全く支障のない溶解性を発揮するので、基板に光吸収剤を塗布する作業の効率や製品の歩留りを上げたり、製品の品質、特性を高水準に維持するのが容易となる。

【0048】この発明のシアニン色素は、光記録媒体に用いるに際して特殊な処理や操作を必要としないことから、この発明による光記録媒体は公知の光記録媒体に準じて作製することができる。例えば、光吸収剤として、この発明のシアニン色素の 1 又は複数に、記録層における反射率や光吸収率を調節すべく、必要に応じて、可視光に感度を有する他の色素化合物の 1 又は複数含有せしめたり、汎用の耐光性改善剤、バインダー、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、可塑剤などを 1 又は複数添加したうえで有機溶剤に溶解し、溶液を噴霧法、浸漬法、ローラー塗布法、回転塗布法などにより基板の片面に均一に塗布し、乾燥させて記録層となる薄膜を形成した後、必要に応じて、反射率が 65% 以上、望ましくは、75% 以上になるように、真空蒸着法、化学蒸着法、スパッタリング法、イオンブレーティング法などにより、金、銀、銅、白金、アルミニウム、コバルト、錫、ニッケル、鉄、クロムなどの金属か、あるいは、汎用の有機系反射層用材による記録層に密着する反射層を形成したり、傷、埃、汚れなどから記録層を保護する目的で、難燃剤、安定剤、帯電防止剤などを含有せしめた紫外線硬化樹脂や熱硬化樹脂などを回転塗布し、

光照射するか加熱して硬化させることによって反射層に密着する保護層を形成する。

【0049】この発明によるシアニン色素と組合せて用いる他の色素化合物としては、それが可視光に感度を有し、この発明のシアニン色素組合せて用いることによって光記録媒体における記録層の光反射率や光吸収率を調節し得るものであるかぎり、特に制限がない。斯かる色素化合物としては、置換基を1又は複数有することあるモノメチン鎖又はジメチン鎖、トリメチン鎖、テトラメチン鎖、ペンタメチン鎖、ヘキサメチン鎖、ヘプタメチン鎖などのポリメチン鎖の両端に置換基を1又は複数有することある、互いに同じか異なるイミダゾリン環、イミダゾール環、ベンイミダゾール環、 $\alpha$ -ナフトイミダゾール環、 $\beta$ -ナフトイミダゾール環、インドール環、イソインドール環、インドレニン環、イソインドレニン環、ベンゾインドレニン環、ピリジノインドレニン環、オキサゾリン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、ピリジノオキサゾール環、 $\alpha$ -ナフトオキサゾール環、 $\beta$ -ナフトオキサゾール環、セレナゾリン環、セレナゾール環、ベンゾセレナゾール環、 $\alpha$ -ナフトセレナゾール環、 $\beta$ -ナフトセレナゾール環、チアゾリン環、チアゾール環、イソチアゾール環、ベンチアゾール環、 $\alpha$ -ナフトチアゾール環、 $\beta$ -ナフトチアゾール環、テルラゾリン環、テルラゾール環、ベンゾテルラゾール環、 $\alpha$ -ナフトテルラゾール環、 $\beta$ -ナフトテルラゾール環、さらには、アクリジン環、アントラセン環、イソキノリン環、イソピロール環、イミダノキサリン環、インダンジオン環、インダゾール環、インダリン環、オキサジアゾール環、カルバゾール環、キサンテン環、キナゾリン環、キノキサリン環、キノリン環、クロマン環、シクロヘキサンジオン環、シクロペンタンジオン環、シンノリン環、チオジアゾール環、チオオキサゾリドン環、チオフエン環、チオナフテン環、チオバルビツール酸環、チオヒダントイン環、テトラゾール環、トリアジン環、ナフタレン環、ナフチリジン環、ピペラジン環、ピラジン環、ピラゾール環、ピラゾリン環、ピラゾリジン環、ピラゾロン環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピリリウム環、ピロリジン環、ピロリン環、ピロール環、フェナジン環、フェナントリジン環、フェナントレン環、フェナントロリン環、フタラジン環、プテリジン環、フラザン環、フラン環、プリン環、ベンゼン環、ベンゾオキサジン環、ベンゾピラン環、モルホリン環、ロダニン環などの環状核が結合してなるシアニン色素、メロシアニン色素、オキサノール色素、アズレニウム色素、スクアリリウム色素、ピリリウム色素、チオピリリウム色素、フェナントレン色素などのポリメチン系色素に加えて、アクリジン系、アザヌレン系、アゾ金属錯体系、アントラセキノン系、インジゴ系、インダンスレン系、オキサジン系、キサンテン系、ジオキサジン系、

チアジン系、チオインジゴ系、テトラピラポルフィラジン系、トリフェニルメタン系、トリフェニルチアジン系、ナフトキノ系、フタロシアニン系、ベンゾキノ系、ベンゾピラン系、ベンゾフラノン系、ポルフィリン系、ローダミン系の色素が挙げられ、必要に応じて、これらは適宜組合せて用いられる。なお、この発明によるシアニン色素組合せて用いる色素化合物としては、薄膜状態において可視領域、とりわけ、波長400乃至850nmに吸収極大を有するものが望ましい。

【0050】耐光性改善剤としては、例えば、ニトロソジフェニルアミン、ニトロソアニリン、ニトロソフェノール、ニトロソナフトールなどのニトロソ化合物や、テトラシアノキノジメタン化合物、ジインモニウム塩、ビス[2'-クロロ-3-メトキシ-4-(2-メトキシエトキシ)ジチオベンジル]ニッケル(商品名『NKX-1199』、株式会社林原生物化学研究所製造)、ホルマザン金属錯体などの金属錯体が用いられ、必要に応じて、これらは適宜組合せて用いられる。望ましい耐光性改善剤はニトロソ化合物やホルマザン金属錯体を含んでなるものであり、特に望ましいのは、同じ特許出願人による特願平11-88983号明細書(発明の名称「フェニルピリジルアミン誘導体」)に開示されたフェニルピリジルアミン骨格を有するニトロソ化合物や、特願平11-163036号明細書(発明の名称「ホルマザン金属錯体」)に開示された、ホルマザン骨格における5位の位置にピリジン環を有し、かつ、3位の位置にピリジン環若しくはフラン環が結合してなるホルマザン化合物又はその互変異性体の1又は複数を配位子とする、例えば、ニッケル、亜鉛、コバルト、鉄、銅、パラジウムなどとの金属錯体を含んでなるものである。斯かる耐光性改善剤と併用するときには、有機溶剤におけるこの発明のシアニン色素の溶解性を低下させたり、望ましい光特性を実質的に損なうことなく、読取光や自然光などの環境光への露光によるシアニン色素の劣化、退色、変色、変性などの望ましくない変化を効果的に抑制することができる。配合比としては、通常、シアニン色素1モルに対して、耐光性改善剤を0.01乃至5モル、望ましくは、0.1乃至1モルの範囲で加減しながら含有せしめる。

【0051】この発明のシアニン色素は、諸種の有機溶剤において実用上全く支障のない溶解性を発揮するので、シアニン色素を基板に塗布するための有機溶剤にも制限がない。したがって、この発明による光記録媒体の作製にあつては、例えば、光記録媒体の作製に頻用されるTFPか、あるいは、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、イソプロピルシクロヘキサン、tert-ブチルシクロヘキサン、オクタン、シクロオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、四塩化炭素、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、

1, 2-ジブロモエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、 $\alpha$ -ジクロロベンゼンなどのハロゲン化物、メタノール、エタノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、2-メトキシエタノール（メチルセロソルブ）、2-エトキシエタノール（エチルセロソルブ）、2-イソプロポキシ-1-エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-プロパノール、1-ブタノール、1-メトキシ-2-ブタノール、3-メトキシ-1-ブタノール、4-メトキシ-1-ブタノール、イソブチルアルコール、ペンチルアルコール、イソペンチルアルコール、シクロヘキサノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、フェノール、ベンジルアルコール、クレゾール、ジアセトンアルコールなどのアルコール類及びフェノール類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 4-ジオキサン、アニソール、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジシクロヘキシル-1, 8-クラウン-6、メチルカルビトール、エチルカルビトールなどのエーテル類、フルフラール、アセトン、1, 3-ジアセチルアセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、燐酸トリメチルなどのエステル類、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチル燐酸トリアミドなどのアミド類、アセトニトリル、プロピオニトリル、スクシニトリルなどのニトリル類、ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ化合物、エチレンジアミン、ピリジン、ピペリジン、モルホリン、N-メチルピロリドンなどのアミン類、ジメチルスルホキシド、スルホランなどの含硫化合物をはじめとするTFP以外の汎用の有機溶剤から選択し、必要に応じて、これらを適宜混合して用いる。

【0052】とりわけ、この発明のシアニン色素は、例えば、TFPやメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジアセトンアルコールなどの蒸発し易い有機溶剤における溶解度が大きいので、斯かる溶剤にこの発明のシアニン色素を溶解し、基板に塗布しても、乾燥後、色素の結晶が出現したり、記録層の膜厚や表面が不均一になることがない。また、この発明のシアニン色素の多くは、非ハロゲン溶剤である、例えば、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのアルコール類、ジアセトンアルコール、シクロヘキサノンなどのケトン類において良好な溶解性を発揮する。この発明のシアニン色素を斯かるアルコール類に溶解して基板に塗布するときには、溶剤によって基板を傷めたり、環境を汚染し難い実益がある。

【0053】基板も汎用のものでよく、通常、圧出成形法、射出成形法、圧出射出成形法、フォトポリマー法

（2P法）、熱硬化一体成形法、光硬化一体成形法などにより適宜の材料を最終用途に応じて、例えば、直径12cm、厚さ0.6mm又は1.2mmのディスク状に形成し、これを単板で用いるか、あるいは、粘着シート、接着剤などにより適宜貼合せて用いる。基板の材料としては、実質的に透明で、波長400乃至850nmの範囲で80%以上、望ましくは、90%以上の光透過率を有するものであれば、原理上、材質は問わない。個々の材料としては、例えば、ガラス、セラミックのほか、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン（スチレン共重合体）、ポリメチルペンテン、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリカーボネート・ポリスチレン-アロイ、ポリエステルカーボネート、ポリフタレートカーボネート、ポリカーボネートアクリレート、非晶性ポリオレフィン、メタクリレート共重合体、ジアリルカーボネートジエチレングリコール、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などのプラスチックが用いられ、通常、ポリカーボネートが頻用される。プラスチック製基板の場合、同期信号並びにトラック及びセクターの番地を表示する凹部は、通常、成形の際にトラック内周に転写される。その凹部は、形状については特に制限はないものの、平均幅が0.3乃至1.2 $\mu$ mの範囲になるように、また、深さが70乃至200nmの範囲になるようにするのが望ましい。

【0054】この発明による光吸収剤は、粘度を勘案しながら、前述のごとき有機溶剤における濃度0.5乃至5%（w/w）の溶液にして、乾燥後の記録層の厚みが10乃至1,000nm、望ましくは、50乃至500nmになるように基板に均一に塗布される。なお、溶液の塗布に先立って、基板の保護や接着性の改善などを目的に、必要に応じて、基板に下引層を設けてもよく、下引層の材料としては、例えば、イオノマー樹脂、ポリアミド樹脂、ビニル系樹脂、天然樹脂、シリコン、液状ゴムなどの高分子物質が挙げられる。また、バインダーを用いる場合には、ニトロセルロース、燐酸セルロース、硫酸セルロース、酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、バルミチン酸セルロース、酢酸・プロピオン酸セルロースなどのセルロースエステル類、メチルセルロース、エチルセルロース、プロピルセルロース、ブチルセルロースなどのセルロースエーテル類、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどのビニル樹脂、スチレン-ブタジエンコポリマー、スチレン-アクリロニトリルコポリマー、スチレン-ブタジエン-アクリロニトリルコポリマー、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、無水マレイン酸共重合体などの共重合樹脂類、ポリメチルメタクリレート、ポリメ

チルアクリレート、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリルなどのアクリル樹脂類、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル類、ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン類などのポリマーが単独又は組合せて、重量比で、シアニン色素の 0.01 乃至 10 倍用いられる。

【0055】この発明による光記録媒体の使用方法について説明すると、この発明による CD-R などの高速書込可能な光記録媒体は、例えば、AlGaInP 系、GaAsP 系、GaAlAs 系、InGaP 系、InGaAsP 系若しくは InGaAlP 系の半導体レーザーか、あるいは、第二高調波発生素子 (SHG 素子) と組合せた YAG レーザーなどによる、例えば、発振波長 775 乃至 795 nm のレーザー素子を用いることによって、諸種の情報を CD-R における基準線速度 (1.2 乃至 1.4 m/秒) を越える高速で書き込むことができる。読取には、書込におけると同様の波長か、あるいは、それをやや上回る、例えば、770 乃至 830 nm のレーザー光を用いる。書込、読取の際のレーザー出力について言えば、この発明のシアニン色素と組合せて用いる耐光性改善剤の種類と配合量にもよるけれども、この発明による光記録媒体においては、情報を書き込むときのレーザー出力はビットが形成されるエネルギーの閾値を越えて比較的強めに、一方、書き込まれた情報を読み取るときの出力はその閾値を下回って比較的弱めに設定するのが望ましい。一般的には、5 mW を上回る出力、通常、1.0 乃至 5.0 mW の範囲で書き込み、読取は 5 mW 以下の出力、通常、0.1 乃至 5 mW の範囲で加減する。記録された情報は、光ピックアップにより、光記録媒体の記録面におけるビットとビットが形成されていない部分の反射光量又は透過光量の変化を検出することによって読み取る。

【0056】この発明による光記録媒体は、文字情報、画像情報、音声情報及びその他のデジタル情報を高密度に記録することができるので、文書、データ、コンピュータプログラムなどを記録・管理するための民生用及び業務用記録媒体として極めて有用である。この発明による光記録媒体を用い得る個々の業種と情報の形態としては、例えば、建設・土木における建築・土木図面、地図、道路・河川台帳、アパチュアカード、建築物見取図、災害防止資料、配線図、配置図、新聞・雑誌情報、地域情報、工事報告書など、製造における設計図、成分表、処方、商品仕様書、商品価格表、パーツリスト、メンテナンス情報、事故・故障事例集、苦情処理事例集、製造工程表、技術資料、デッサン、ディテール、自社作品集、技術報告書、検査報告書など、販売における顧客情報、取引先情報、会社情報、契約書、新聞・雑誌情報、営業報告書、企業信用調査、在庫一覧など、金融における会社情報、株価記録、統計資料、新聞・雑誌情

報、契約書、顧客リスト、各種申請・届出・免許・許認可書類、業務報告書など、不動産・運輸における物件情報、建築物見取図、地図、地域情報、新聞・雑誌情報、リース契約書、会社情報、在庫一覧、交通情報、取引先情報など、電力・ガスにおける配線・配管図、災害防止資料、作業基準表、調査資料、技術報告書など、医療におけるカルテ、病歴・症例ファイル、医療関係図など、塾・予備校におけるテキスト、問題集、教育用資料、統計資料など、大学・研究所における学術論文、学会記録、研究月報、研究データ、文献及び文献のインデックスなど、情報における調査データ、論文、特許公報、天気図、データ解析記録、顧客ファイルなど、法律における判例など、各種団体における会員名簿、過去帳、作品記録、対戦記録、大会記録など、観光における観光情報、交通情報など、マスコミ・出版における自社出版物のインデックス、新聞・雑誌情報、人物ファイル、スポーツ記録、テロップファイル、放送台本、官庁関係における地図、道路・河川台帳、指紋ファイル、住民票、各種申請・届出・免許・許認可書類、統計資料、公共資料などが挙げられる。とりわけ、1 回のみ書き込めるこの発明の光記録媒体は、記録情報が改竄されたり消去されてはならない、例えば、カルテや公文書などの記録保存に加えて、美術館、図書館、博物館、放送局などの電子ライブラリーとして極めて有用である。

【0057】この発明による光記録媒体のやや特殊な用途としては、コンパクトディスク、デジタルビデオディスク、レーザーディスク (登録商標)、MD (光磁気ディスクを用いる情報記録システム)、CDV (コンパクトディスクを利用するレーザーディスク)、DAT (磁気テープを利用する情報記録システム)、CD-ROM (コンパクトディスクを利用する読取専用メモリ)、DVD-ROM (デジタルビデオディスクを利用する読取専用メモリ)、DVD-RAM (デジタルビデオディスクを利用する書込可能な読取メモリ)、デジタル写真、映画、ビデオソフト、オーディオソフト、コンピュータグラフィック、出版物、放送番組、コマーシャルメッセージ、ゲームソフトなどの編集、校正、さらには、大型コンピュータ、カーナビゲーション用の外部プログラム記録手段としての用途が挙げられる。

【0058】以上においては、この発明によるシアニン色素の光記録媒体における用途として、書込光として波長 780 nm 付近のレーザー光を用いる有機系光記録媒体への適用例を中心に説明してきた。しかしながら、光記録媒体の分野において、この発明によるシアニン色素の用途は CD-R などの光記録媒体だけではなく、DVD-R などの高密度光記録媒体において、例えば、波長 650 nm 付近のレーザー光を実質的に吸収する他の有機色素化合物の 1 又は複数と組合せることによって、その光記録媒体における光吸収率や光反射率を調節及び/又は補正したり、波長 650 nm 付近のレーザー光によ

る励起エネルギーを斯かる有機色素化合物を介してこの発明のシアニン色素に移動させ、もって、この発明のシアニン色素を分解し、ビットを形成してもよい。さらに言えば、この発明でいう光記録媒体とは、この発明のシアニン色素が可視光を実質的に吸収するという性質を利用する記録媒体全般を意味するものであって、有機系のもの以外に、例えば、有機色素化合物の光吸収に伴う発熱による発色剤と顕色剤の化学反応を利用する感熱発色方式や、基板の表面に設けられた周期的な凹凸パターンが斯かる発熱によって平坦化させる現象を利用する、いわゆる、「蛾の目方式」のものであってもよい。

【0059】さらに、この発明のシアニン色素は可視領域に吸収極大を有し、可視光を実質的に吸収することから、この発明の光吸収剤は、光記録媒体における用途に加えて、例えば、重合性化合物を可視光に露光させることによって重合させるための材料、太陽電池を増感させるための材料、さらには、種々の衣料を染色するための材料としても極めて有用である。また、この発明の光吸収剤を、必要に応じて、紫外領域、可視領域及び／又は赤外領域の光吸収する他の光吸収剤の1又は複数とともに、衣料一般や、衣料以外の、例えば、ドレープ、レース、ケースメント、プリント、ベネシャンブラインド、ロールスクリーン、シャッター、のれん、毛布、布団、布団側地、布団カバー、布団綿、シーツ、座布団、枕、枕カバー、クッション、マット、カーベット、寝袋、テント、自動車の内装材、ウインドガラス、窓ガラスなどの建寝装用品、紙おむつ、おむつかバー、眼鏡、モノクル、ローネットなどの保健用品、靴の中敷、靴の内張地、鞆地、風呂敷、傘地、パラソル、ぬいぐるみ及び照明装置や、例えば、ブラウン管ディスプレイ、液晶ディスプレイ、電界発光ディスプレイ、プラズマディスプレイなどの情報表示装置用のフィルター類、パネル類及びスクリーン類、サングラス、サンルーフ、サンバイザー、PETボトル、貯蔵庫、ビニールハウス、寒冷紗、光ファイバー、プリペイドカード、電子レンジ、オープンなどの覗き窓、さらには、これらの物品を包装、充填又は収納するための包装用材、充填用材、容器などに用いるときには、生物や物品における自然光や人工光などの環境光による障害や不都合を防止したり低減することができるだけでなく、物品の色彩、色調、風合などを整えたり、物品から反射したり透過する光を所望の色バランスに整えることができる実益がある。

【0060】以下、この発明の実施の形態につき、実施例に基づいて説明する。

【0061】

【実施例1】〈シアニン色素〉反応容器に1-ブチル-2-[4-(N-アセチルフェニルアミノ)-1,3-ブタジエニル]-3,3-ジメチルベンゾインドリウム＝パークロレート

を16gとり、メタノールを80mlとトリエチルアミンを8ml加えた後、60℃で加熱・攪拌しながら1時間反応させた。反応混合物を室温まで冷却した後、アセトンを適量加えて油状物を分散させ、生じた粗結晶を濾取し、メタノール/クロロホルム混液により再結晶したところ、化学式7で表されるシアニン色素の茶金色結晶が3.91g得られた。

【0062】本例のシアニン色素は、光吸収剤として、光記録媒体の分野をはじめとする諸分野において多種多様の用途を有する。

【0063】

【実施例2】〈シアニン色素〉反応容器に1-ブチル-2-[4-(N-アセチルフェニルアミノ)-1,3-ブタジエニル]-3,3-ジメチルベンゾインドリウム＝パークロレートを10gと1,2,3,3-テトラメチル-5-ジエチルアミノスルホニルインドリウム＝パークロレートを9.7gとり、エタノールを40mlとトリエチルアミンを3.9ml加えた後、50℃で加熱・攪拌しながら45分間反応させた。反応混合物を室温まで冷却した後、エタノールを適量加えて油状物を分散させ、生じた粗結晶を濾取し、メタノール/アセトン混液により再結晶したところ、化学式14で表されるシアニン色素の青緑色結晶が9.2g得られた。

【0064】本例のシアニン色素は、光吸収剤として、光記録媒体の分野をはじめとする諸分野において多種多様の用途を有する。

【0065】なお、この発明のシアニン色素は、構造によって仕込条件や収率に若干の違いはあるものの、化学式1乃至化学式22で表されるものを含めて、いずれも、実施例1又は実施例2の方法によるか、あるいは、それらの方法に準じて調製することができる。

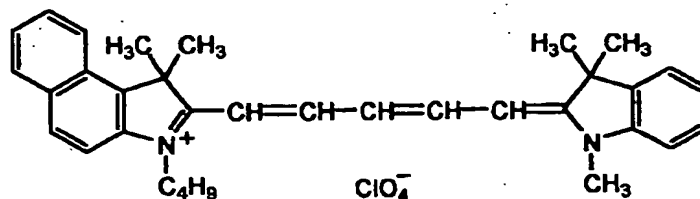
【0066】

【実施例3】〈シアニン色素の光特性〉表1に示すこの発明のシアニン色素をそれぞれ適量とり、常法にしたがって、メタノール溶液にした状態の可視吸収スペクトルをそれぞれ測定した。併行して、化学式23で表される公知の類縁化合物につき、同様に可視吸収スペクトルを測定した。表1に、各シアニン色素の溶液状態における吸収極大波長を示す。さらに、化学式7、化学式14及び化学式23で表されるシアニン色素については、常法にしたがって、ガラス板上に製膜した状態の可視吸収スペクトルを測定した。そのときに得られたのが、それぞれ、図1、図2及び図3に示す可視吸収スペクトルである。ちなみに、化学式23で表されるシアニン色素は通常のCD-Rにおける光吸収剤として有用な類縁化合物である。

【0067】

【化33】

化学式23:



【0068】

【表1】

シアニン色素	吸収極大波長 (nm)		融点 (℃)	分解点 (℃)	備考
	溶液	薄膜			
化 5	656	691	*	257.1	本発明
化 6	658	690	*	250.8	本発明
化 7	663	706	*	265.4	本発明
化 9	656	691	*	276.0	本発明
化 10	660	690	*	272.7	本発明
化 12	660	691	*	267.8	本発明
化 13	660	691	*	268.0	本発明
化 14	660	691	*	267.4	本発明
化 15	660	689	*	268.1	本発明
化 23	659	703	220.9	252.8	対 照

注：\*は融点を有しないか、あるいは、分解点と区別し難い融点を有

することを表す。

【0069】表1の結果に見られるとおり、測定に供したこの発明のシアニン色素は、化23で表される公知の類縁化合物と同様に、いずれも、溶液状態において可視領域（波長650乃至670nm）に吸収極大を示した。また、図1乃至図3の可視吸収スペクトルに見られるとおり、化学式7及び化学式14で表されるシアニン色素は、化23で表される公知の類縁化合物と同様に、いずれも、薄膜状態においても可視領域（波長690乃至710nm）に吸収極大を示し、長波長側の吸収端は波長850nm付近まで延展していた。これらの測定結果は、化学式7及び化学式14で表されるシアニン色素を含めて、測定に供したこの発明によるすべてのシアニン色素が化学式23で表される公知の類縁化合物と同様の光吸収特性を有し、薄膜状態において波長780nm付近のレーザー光を実質的に吸収することを物語っている。

【0070】

【実施例4】〈シアニン色素の熱特性〉被験試料として、表1に示すこの発明のシアニン色素をそれぞれ適量とり、デジタル熱分析計（商品名『TG/DTA220型』、セイコー電子工業株式会社製造）を用いる通常の

示差熱分析（以下、「DTA」と略記する。）及び熱重量分析（以下、「TGA」と略記する。）に供することによって、融点及び分解点をそれぞれ決定した。結果を表1に示す。併行して、化学式23で表される公知のシアニン色素についても同様の分析をした。化学式7、化学式14及び化学式23で表されるシアニン色素については、それぞれ、図4、図5及び図6にDTA及びTGAの分析結果を示す。なお、図4乃至図6において、実線は標準物質に対する温度差（ $\mu V$ ）の変化を、また、破線はそのときの重量変化（%）を示す。なお、DTA及びTGAにおいて、雰囲気温度は10℃/分の昇温モードに設定した。

【0071】図6の結果に見られるとおり、化学式23で表される公知の類縁化合物は、それぞれ、221℃及び253℃付近に互いに分離した融点と分解点を有し、それらの温度差は30℃にも達した。これに対して、表1並びに図4及び図5の結果に見られるとおり、測定に供したこの発明のシアニン色素は、化学式23で表される公知のシアニン色素とは違って、いずれも融点と区別し難い分解点か分解点のみを示した。しかも、その分解点は化23で表される公知の類縁化合物と同等か（約2

40乃至260℃)、あるいは、公知の類縁化合物を有意に上回っていた(260℃以上)。さらに、図6に見られるとおり、化学式23で表される公知の類縁化合物においては、253℃付近から分解が始まり、283℃付近で分解し終わるまで、実に30℃の温度差が認められたのに対して、図4及び図5に見られるとおり、化学式7及び化学式14で表されるこの発明のシアニン色素においては、分解開始から終了までの温度差は10℃以下であって、この発明のシアニン色素が分解点付近で著しく急峻に分解する事実を物語っていた。

【0072】化学式23で表されるシアニン色素のように、緩慢に分解する色素は、既述のとおり、CD-Rなどの高速書込可能な光記録媒体において、その限られた記録面に所定のピットを迅速に形成するのが困難である。また、分解点が低い色素は低出力のレーザー光で情報を書き込める利点がある半面、読取に際して、レーザー光に長時間露光すると、蓄積した熱によって記録面におけるピット周辺やピットが形成されていない部分に変形し、ジッターが大きくなったり読取エラーが発生し易くなる。この発明のシアニン色素が薄膜状態において波長780nm付近のレーザー光を実質的に吸収することと、融点と区別し難い分解点か、あるいは、分解点のみを有し、しかも、その分解点が高く、分解点付近における分解速度が際立って大きいことは、この発明のシアニン色素を光吸収剤として用いることによって、ジッターや読取エラーが小さく、読取光や自然光などの環境光への露光に対して安定な光記録媒体が得られることを物語っている。

【0073】

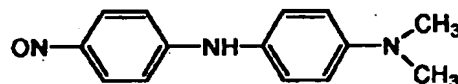
【実施例5】(光記録媒体)光吸収剤として表2に示すこの発明のシアニン色素のいずれかを濃度2.0%(w

/w)になるようにTFPに加え、さらに、耐光性改善剤として、化学式24で表される公知のニトロソ化合物を濃度0.4%(w/w)になるように加えた後、超音波を印加して溶解した。この溶液を、常法にしたがって、トラック内周に同期信号並びにトラック及びセクターの番地を表示する凹部を転写しておいたポリカーボネート製のディスク状基板(直径12cm、厚さ1.2mm)の片面に均一に回転塗布し、乾燥して厚さ300nmの記録層を形成した。その後、基板に銀をスパッタリングし、記録層に密着する厚さ100nmの反射層を形成し、さらに、その反射層に公知の紫外線硬化樹脂(商品名『ダイキュアクリアSD1700』、大日本インキ化学工業株式会社製造)を均一に回転塗布した後、光照射して反射層に密着する保護層を形成して光記録媒体を作製した。

【0074】

【化34】

化学式24:



【0075】その後、発振波長780nm、書込出力17mWの光ピックアップを用い、常法にしたがって、本例の光記録媒体を線速度9.6m/秒(8倍速)で3T信号及び11T信号(T=4.3218MHz)をそれぞれ書き込んだ後、反射率、変調度、ピット形成部における3Tジッター及びシンメトリー(平均読取出力における3T信号と11T信号のずれ)を試験した。結果を表2に示す。

【0076】

【表2】

シアニン色素	反射率 (%)	変調度(%)		3Tジッター (ナノ秒)	シンメトリー (%)
		11T	3T		
化6	65	85	49	20	-1
化9	67	85	47	20	4
化14	68	84	45	20	4
化15	66	84	44	18	0

【0077】表2の結果に見られるとおり、本例の光記録媒体は、試験したすべての項目においてCD-Rに要求される規格を満たしていた。本例の光記録媒体は、いずれも、600MBを越える記録容量を有し、発振波長780nm付近のレーザー素子による光ピックアップを用いることにより、大量の文書情報、画像情報、音声情報及びその他のデジタル情報を高密度に書き込むことができる。なお、情報を書き込んだ記録面を電子顕微鏡で観察したところ、シアニン色素の晶出は全く観察されず、1μm前後の微小なピットが規則正しく、高密度に

形成されていた。

【0078】

【発明の効果】以上説明したとおり、この発明は新規な非対称型インドレン系ペンタメチンシアニン色素の創製と、その産業上有用な特性の発見に基づくものである。この発明のシアニン色素は薄膜状態において波長780nm付近のレーザー光を実質的に吸収する。また、この発明によるシアニン色素の多くは、融点と区別し難い分解点か分解点のみを有し、しかも、分解点が高く、耐熱性が大きいうえに、分解点付近で急峻に分解する。

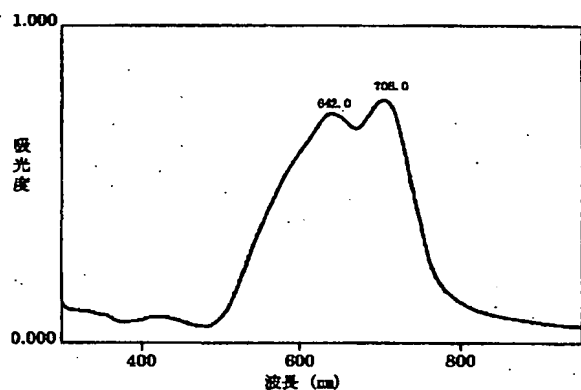


したがって、この発明のシアニン色素は、例えば、CD-Rなどの光記録媒体、とりわけ、高速書込可能なCD-Rにおけるがごとく、限られた記録面に安定なビットを迅速に形成しなければならない光記録媒体用の光吸収剤として極めて有用である。

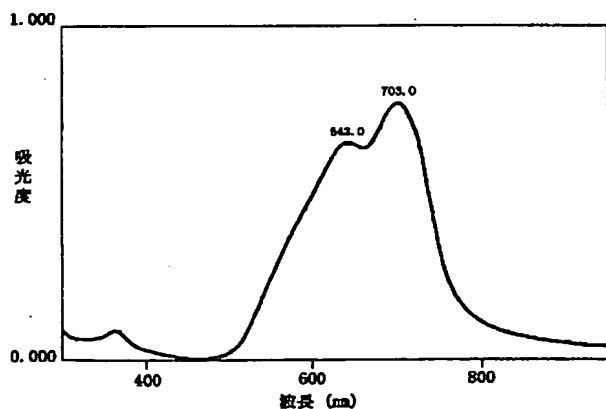
【0079】 斯くも有用なシアニン色素は、適宜の脱離基を有する2-(1,3-ブタジエニル)-3,3-ジメチルベンゾインドリウム化合物に、活性メチル基を有する3,3-ジメチルインドリウム化合物を反応させる工程を経由するこの発明の製造方法により、所望量を製造することができる。

【0080】 斯くも顕著な効果を奏するこの発明は斯界に貢献すること誠に多大な、意義のある発明であるといえる。

【図1】



【図3】



# 【図面の簡単な説明】

【図1】 この発明によるシアニン色素の薄膜状態における可視吸収スペクトルである。

【図2】 この発明による別のシアニン色素の薄膜状態における可視吸収スペクトルである。

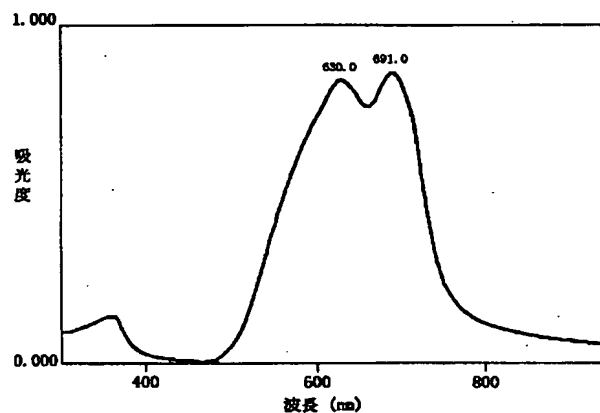
【図3】 公知のシアニン色素の成膜状態における可視吸収スペクトルである。

【図4】 この発明によるシアニン色素のDTA及びTGAの結果を示す図である。

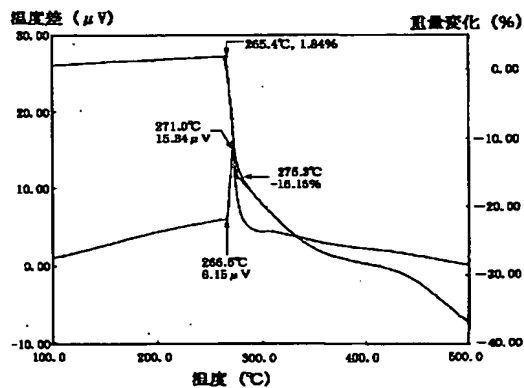
10 【図5】 この発明による別のシアニン色素のDTA及びTGAの結果を示す図である。

【図6】 公知のシアニン色素のDTA及びTGAの結果を示す図である。

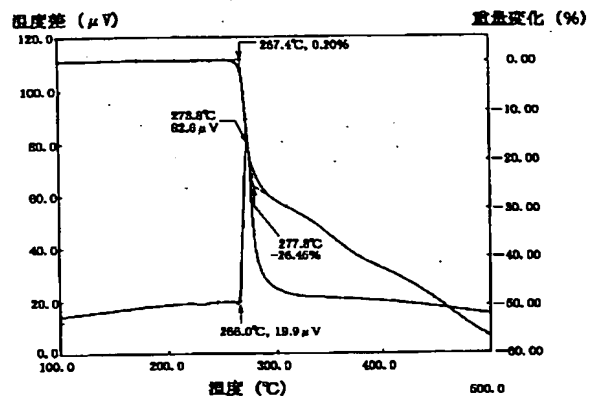
【図2】



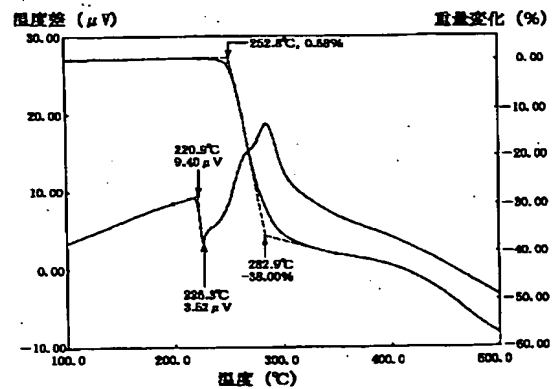
【図4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H111 EA03 EA12 EA22 EA25 EA33  
 EA43 FA01 FB42 FB43 FB63  
 4C063 AA01 BB03 BB04 CC08 DD06  
 EE10  
 4H056 CA01 CC02 CC08 CE03 DD03  
 FA06  
 5D029 JA04